

MEDIUM OF FLUORINE-CONTAINING SILICON COMPOUND

Patent number: JP7247293
Publication date: 1995-09-26
Inventor: SEKIYA AKIRA; HOSHI NOBUHITO; KOBAYASHI TSUTOMU
Applicant: AGENCY IND SCIENCE TECHN;; CHIKYU KANKYO SANGYO GIJUTSU;; ASAHI CHEMICAL IND;; DAIKIN IND LTD
Classification:
- **international:** C07F7/18; C07F7/04; C08K5/54; C08L101/00; C09K3/00; C09K5/00; C10M105/76; C10N30/08; C10N40/16; C10N40/36
- **European:**
Application number: JP19940040923 19940311
Priority number(s): JP19940040923 19940311

Abstract of JP7247293

PURPOSE: To obtain a fluorine-containing silicon compound which shows good penetration and stability, when it is used as a lubricant, foaming agent, resin modifier, heat medium, inert medium or leveling agent, gives no adverse effect on the material, particularly plastics and causes no ozone depletion effect and reduced global warming. **CONSTITUTION:** The medium is represented by the formula: $(R<1>O)_nSiR<2>4-n$ ($R<1>$ is a straight or branched fluoroalkyl of 2 to 8 carbon atoms, $R<2>$ is an alkyl group, n is 1-4), namely a fluorine-containing silicon compound which has at least one hydrogen atom and fluoroalkoxy groups.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-247293

(43)公開日 平成7年(1995)9月26日

(51)Int.Cl. ^a	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 F 7/18		E		
	7/04	K		
C 08 K 5/54		KCD		
C 08 L 101/00				
C 09 K 3/00		1 1 1 B		
			審査請求 有	請求項の数9 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-40923

(22)出願日 平成6年(1994)3月11日

(71)出願人 000001144
工業技術院長
東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(74)上記1名の復代理人 弁理士 小松 秀岳 (外4名)
(71)出願人 591178012
財団法人地球環境産業技術研究機構
京都府相楽郡木津町木津川台8丁目2番地
(71)出願人 000000033
旭化成工業株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 合フッ素ケイ素化合物からなる媒体

(57)【要約】

*キシ基を有する合フッ素ケイ素化合物からなる媒体。

【構成】 下記一般式(1)で表され、且つ分子内に少なくとも1個以上の水素原子を有する、フルオロアルコキ

【化1】

(R¹O).S1R²... (1)(式中、R¹は炭素原子数2~8の直鎖または分岐を有するフルオロアルキル基を示し、R²はアルキル基を示し、n=1~4であることを示す)

【効果】 潤滑剤、発泡剤、樹脂改質剤、接着剤、熱媒、絶縁媒体、不活性媒体、レベリング剤として用いた場合、浸透性や安定性が良好で、素材、特にプラスチッ

クに悪影響を与せず、またオゾン層の破壊を引き起こさず地球温暖化効果も小さい媒体を提供する。

(2)

特許平7-247293

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表され、且つ分子内に少なくとも1個以上の水素原子を有する、フルオロア*



(式中、 R^1 は炭素原子数1~12の直鎖または分枝を有するフルオロアルキル基を示し、 R^2 はアルキル基を示し、 $n=1~4$ であることを示す)

【請求項2】 請求項1に記載の含フッ素ケイ素化合物からなる潤滑剤。

【請求項3】 請求項1に記載の含フッ素ケイ素化合物からなる発泡剤。

【請求項4】 請求項1に記載の含フッ素ケイ素化合物からなる樹脂改質剤。

【請求項5】 請求項1に記載の含フッ素ケイ素化合物からなる離型剤。

【請求項6】 請求項1に記載の含フッ素ケイ素化合物からなる熱媒。

【請求項7】 請求項1に記載の含フッ素ケイ素化合物からなる絶縁媒体。

【請求項8】 請求項1に記載の含フッ素ケイ素化合物からなる不活性媒体。

【請求項9】 請求項1に記載の含フッ素ケイ素化合物からなるレベリング剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、フルオロアルコキシ基を有する含フッ素ケイ素化合物からなる媒体に関する。さらに詳しくは、該含フッ素ケイ素化合物からなる潤滑剤、発泡剤、樹脂改質剤、離型剤、熱媒、絶縁媒体、不活性媒体、レベリング剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、潤滑剤、樹脂の発泡剤、樹脂改質剤、離型剤、熱媒、絶縁媒体、電子部品のグロスリークテスト、サーマルショックテスト、リキッドバーンインテスト等のテスト液等に用いられる不活性媒体、インク、塗料、ワックス等へ添加して用いられるレベリング剤等として広く用いられる鉱物油系媒体シリコーン油は可燃性であるため、防災面からより難燃性、あるいは不燃性の媒体が望まれる。その目的に適した媒体として、トリクロロフルオロメタン(CFC11)や1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン(CFC113)等に代表される塩素化フッ素化炭化水素や、環状または環状のバーフルオロアルカンやバーフロオロアミンやバーフルオロエーテル等のバーフルオロ

*ルコキシ基を有する含フッ素ケイ素化合物からなる媒

体。

【化1】

化合物は、浸透性に優れ、不燃性、低毒性で、ゴムやプラスチックへの影響が小さく、熱・化学的にも安定であるため優れた媒体として広く用いられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このように優れた特徴を有する塩素化フッ素化炭化水素は、この構成元素の1つである塩素原子が顕媒となり、地球を取り巻くオゾン層を破壊することが明らかになったことから、CFC11やCFC113は1996年に全廃されることが国際的に取り決められた。一方パフルオロ化合物は、その優れた安定性が故に、大気中に放出された場合の寿命が極めて長く、従って地球温暖化効果が極めて大きくその使用は好ましいものではない。このような問題に対処するためにはこれらに代わる新しい媒体の開発が不可欠であるが、未だ有効な代替物が見いだされていない状況にある。本発明は、以上の状況に鑑みてなされたものであり、オゾン層の破壊を引き起こすことなく、地球温暖化効果も小さい、優れた媒体を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記従来技術の現状に鑑みて銳意研究を重ねた結果、特定の構造を有する含フッ素ケイ素化合物、即ちフルオロアルコキシ基を有する下記一般式(1)の含フッ素ケイ素化合物からなる媒体が、分子中に塩素を含んでないのでオゾン層を破壊する恐れが全くなく、また分子中に水素原子を含有するので大気中寿命が短い、即ち地球温暖化効果が小さく、従来使用されていたCFC113等と同様の優れた浸透性や安定性を有し、低温流动性にも優れ、金属、プラスチック、エラストマーを侵すことのない優れた媒体であることを見いだし、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は下記一般式(1)で表され、且つ分子内に少なくとも1個以上の水素原子を有する、フルオロアルコキシ基を有する含フッ素ケイ素化合物からなる媒体を提供するものである。

【0005】

【化2】

(3)

特許平7-247293

$$^3 \\ (R^1O)_nSiR^2... \\ (1)$$

(式中、 R^1 は炭素原子数1～12の直鎖または分岐を有するフルオロアルキル基を示し、 R^2 はアルキル基を示し、 $n = 1 \sim 4$ であることを示す)

【0006】本発明における媒体とは物質そのものの移動や物質間の熱移動等を媒介する化合物であって、具体的には潤滑剤、発泡剤、樹脂改質剤、媒型剤、熱媒、绝缘媒体、不活性媒体、レベリング剤等として用いられる機能性液体をいう。本発明において提示される一般式(1)中で、 R^1 で表される炭素原子数1～12の直鎖または分岐を有するフルオロアルキル基としては、例えば、2, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3, 3-ジフルオロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3-ベンタフルオロプロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル基、1, 1, 3, 3-テトラフルオロイソプロピル基、2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、2, 2, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブチル基、ノナフルオロー-*t*-ブチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチル基、ノナフルオロー-*t*-ブチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロベンチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ウンデカフルオロヘキシル基等が挙げられ、例えば2-バーフルオロプロポキシ-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基のように鎖中に酸素原子を含んでいてもよい。これらの基のうち、フッ素原子が2個以上で、酸素原子と隣接した炭素原子上にフッ素原子を持たない、炭素原子数2～9の直鎖または分岐を有するフルオロアルキル基が好ましく、中でもフッ素原子が5個以上のフルオロアルキル基を有する化合物は加水分解しにくいのでさらに好ましい。

【0007】また本発明において R^2 のアルキル基としては、同一または相異なるアルキル基で、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、2-ブチル基、*t*-ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。

【0008】本発明の上記一般式(1)で表される、フルオロアルコキシ基を有する含フッ素ケイ素化合物としては、具体的には、2, 2, 2-トリフルオロエトキシトリメチルシラン、2, 2, 3, 3-ベンタフルオロプロポキシトリメチルシラン、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブチル基トリメチルシラン、2, 2, 3, 3, 4, 5, 5-ノナフルオロベンチルオキシトリメチルシラン、2, 2, 3, 3-ベンタフルオロプロポキシトリエチルシラン、2, 2, 3, 3-ベンタフルオロプロポキシジメチルエチル

シラン、1-*H*-ヘキサフルオロイソプロポキシトリメチルシラン、ノナフルオロー-*t*-ブトキシトリメチルシラン、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)エトキシトリメチルシラン、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシトリメチルシラン、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブトキシトリメチルシラン、ジメチルビス(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)シラン、メチルトリス(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)シラン、エチルトリス(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)シラン、プロピルトリス(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)シラン、ジエチルビス(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)シラン、ジメチルビス(1, 1, 1, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロポキシ)シラン、ジエチルビス(1, 1, 1, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロポキシ)シラン、メチルトリス(2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ)シラン、ジメチルビス(1, 1, 3-テトラフルオロイソプロポキシ)シラン、ジメチルビス(2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブトキシ)シラン、ジメチルビス(2, 2, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブトキシ)シラン、ジメチルビス(2, 2, 3, 3-ベンタフルオロプロポキシ)シラン、メチルトリス(2, 2, 3, 3-ベンタフルオロプロポキシ)シラン、ジエチルビス(2, 2, 3, 3-ベンタフルオロプロポキシ)シラン、エチルトリス(2, 2, 3, 3-ベンタフルオロブトキシ)シラン、エチルメチルビス(2, 2, 3, 3-ベンタフルオロブトキシ)シラン、ブロピルトリス(2, 2, 3, 3, 3-ベンタフルオロブチル基)シラン、ブチルトリス(2, 2, 3, 3-ベンタフルオロブチル基)シラン、テトラキス(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)シラン、テトラキス(2, 2, 3, 3-ベンタフルオロブチル基)シラン、テトラキス(1, 1, 1, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロポキシ)シラン、ジメチルビス(ノナフルオロー-*t*-ブトキシ)シラン、メチルトリス(ノナフルオロー-*t*-ブトキシ)シラン等が挙げられる。

【0009】これらの中で、フルオロアルコキシ基の数が2～3個である化合物が、不燃または難燃性で、且つ加水分解しにくいのでより好ましい。これらのフルオロアルコキシ基を有する含フッ素ケイ素化合物は、公知の方法により製造することができる。一般的には、含フッ素アルコール(例えば、 $R-OH$: R は前記 R^1 と同じ)

(4)

特開平7-247293

5

を相当するクロロシランと反応させることで極めて容易に得られる（例えば、J. Polaříč, Colliečt. Czech. Chem. Commun., 44巻, 750~755ページ、1979年）。

【0010】該含フッ素ケイ素化合物からなる媒体は、沸点範囲が適当な範囲にあり、表面張力が小さいために浸透性に優れ、熱及び化学的にも安定で、プラスチック等の素材に悪影響を与えず、低毒性で、フッ素を多く含むため難燃または不燃の媒体である。従って、潤滑剤として用いた場合、その表面エネルギーが小さいため、良好な潤滑性を発揮する上、低温での流動性にも優れてい。また、樹脂の発泡剤として、例えば押し出し発泡に用いた場合には、高温で樹脂との適度な相溶性を有するため好適に用いることができる。樹脂改質剤として樹脂に混合した場合は、樹脂に耐薬品性、潤滑性、離型性、非粘着性、撥水・撥油性を付与することができる。離型剤としてはゴムの成型や樹脂の成型時の付着防止剤として用いた場合には良好な離型性が得られる。熱媒として用いた場合は、低融点、低粘度なため、低温槽や恒温槽の媒体として好適に用いることができる。接着媒体として用いた場合には、高い離型性能を示し、低温での流動性にも優れている。不活性媒体としては、低温での流動性にも優れた安定な媒体として、グロスリーテスト、サーマルショックテスト、リキッドバーンインテスト等のテスト液や電子部品用保存液として用いることができる。またレベリング剤としてインク、塗料、ワックスへ添加した場合には、滲れ性が著しく改善される。

【0011】これらの媒体は単独あるいはそれぞれ混合して使用することができる。また、従来使用されている

鉛油系媒体やシリコーン油、フルオロカーボン系媒体と混合して使用することもできる。また、必要により安定化剤を用いてもよい。該安定化剤としては、ニトロ化合物、不飽和炭化水素、エポキシ化合物、フェノール化合物、アルケニルアミン、環状空素化合物、不飽和アルコール等が挙げられる。その他、目的により各種界面活性剤を添加してもよい。

【0012】本発明の媒体は、分子内にフッ素原子を多く有する化合物を含むため不燃性もしくは難燃性であり、安定性に優れ、従来のCFC113と同程度の浸透性を有することから媒体として好適に用いることができる。本発明の上記含フッ素ケイ素化合物からなる媒体は、浸透性、安定性が良好で、不燃または難燃性である。また、塩素原子を持たないため、オゾン層の破壊問題を生じることはなく、分子中に水素原子を含有するので地球温暖化効果も小さい。

6

【0013】
【実施例】以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1～12及び比較例1～2

含フッ素系媒体の特性として最も重要である浸透性の指標として、表面張力がある。表1に本発明の媒体の23℃における表面張力、沸点、低温流動性の指標となる融点および23℃における粘度を示した。また比較のため、CFC113およびシリコーン化合物であるオクタメチルシクロテトラシロキサンの測定値または文献値も示した。

【0014】

【表1】

(5)

特開平7-247293

7

8

	媒体化合物	沸点 °C	融点 °C	表面張力 dyn/cm	粘度 cP
実施例 1	CF ₃ CH ₂ OSiMe ₃	82	-80	10.0	0.49
実施例 2	CF ₃ CF ₂ CH ₂ OSiMe ₃	93	-107	15.2	0.61
実施例 3	(CF ₃) ₂ CHOSiMe ₃	89	-60	14.8	0.69
実施例 4	CHF ₂ CF ₃ CH ₂ OSiMe ₃	115	-83	18.7	0.88
実施例 5	(CF ₃ CH ₂ O) ₂ SiMe ₃	121	-50	18.2	0.91
実施例 6	(CF ₃ CH ₂ O) ₂ SiMe	147	-131	18.9	1.38
実施例 7	(CF ₃ CH ₂ O) ₂ Si	165	-25	18.9	1.84
実施例 8	(CF ₃ CF ₂ CH ₂ O) ₂ SiMe ₃	140	-74	16.5	1.82
実施例 9	(CF ₃ CF ₂ CH ₂ O) ₂ SiMe	171	-87	17.0	2.28
実施例 10	(CF ₃ CF ₂ CH ₂ O) ₂ Si	191	-50	16.9	3.52
実施例 11	[(CF ₃) ₂ CHO] ₂ SiMe ₃	181	-53	15.7	1.51
実施例 12	[(CF ₃) ₂ CO] ₂ SiMe ₃	147	-24	14.9	3.82
比較例 1	CFC113	48 ¹⁾	-35 ¹⁾	.. 19.7	0.50 (47°C) ¹⁾
比較例 2	オクタメチルシクロヘキサン	176	17 ¹⁾	18.6	2.81

a)文献値

【0015】表1の結果から、本発明の媒体は表面張力がCFC113やオクタメチルシクロヘキサンと同等のレベルであることから透湿性に優れ、潤滑剤、樹脂改質剤、離型剤、レベリング剤として有用である。また低粘度で融点が充分に低いことから、オクタメチルシクロヘキサンに比べ低温流動性が優れ、潤滑剤、離型剤、熱媒は特に低温度の媒体として、また絶縁媒体、不

活性媒体として有用である。

実施例13~21

本発明の媒体を、水とともに室温で1時間、または80°Cで4時間振とうし、GC分析により分解の有無を測定した。結果はまとめて表2に示した。

【0016】

【表2】

(6)

特開平7-247293

9

10

	媒体化合物	室温、1時間 の加水分解性	80℃、4時間 の加水分解性
実施例 13	CF ₃ CH ₂ OSiMe ₃	分解せず	一部分解
実施例 14	(CF ₃ CH ₂ O) ₂ SiMe ₃	分解せず	一部分解
実施例 15	(CF ₃ CH ₂ O) ₃ SiMe ₂	分解せず	一部分解
実施例 16	CF ₃ CF ₂ CH ₂ OSiMe ₃	分解せず	分解せず
実施例 17	(CF ₃ CF ₂ CH ₂ O) ₂ SiMe ₃	分解せず	分解せず
実施例 18	(CF ₃ CF ₂ CH ₂ O) ₃ SiMe ₂	分解せず	分解せず
実施例 19	(CF ₃) ₂ CHOSiMe ₃	分解せず	分解せず
実施例 20	[(CF ₃) ₂ CHO] ₂ SiMe ₃	分解せず	分解せず
実施例 21	[(CF ₃) ₂ CO] ₂ SiMe ₃	分解せず	分解せず

【0017】表2の結果から、本発明の媒体は化学的安定性に優れ、従って潤滑剤、発泡剤、樹脂改質剤、離型剤、熱媒、絶縁媒体、不活性媒体、レベリング剤として有用である。

実施例22～28及び比較例3

本発明の媒体の引火点をタグ燃點式で測定した。但し80℃以下に引火点を持たない化合物についてはさらにク

リーブランド燃點式で測定した。また比較のため、シリコーン化合物であるオクタメチルシクロテトラシロキサンについても同様に測定した。結果はまとめて表3に示した。

【0018】

【表3】

(7)

特開平7-247293

II

12

	媒体化合物	沸点 °C	引火点 °C
実施例 2 2	(CF ₃ CH ₂ O) ₂ SiMe ₂	147	56
実施例 2 3	(CF ₃ CH ₂ O)Si	165	75
実施例 2 4	(CF ₃ CF ₂ CH ₂ O) ₂ SiMe ₂	171	75
実施例 2 5	(CF ₃ CF ₂ CH ₂ O) ₂ Si	191	なし
実施例 2 6	[(CF ₃) ₂ CHO]SiMe ₂	147	なし
実施例 2 7	[(CF ₃) ₂ CO]Si	162	なし
実施例 2 8	[(CF ₃) ₂ CO]SiMe ₂	147	なし
比較例 3	オクタメチルシクロヘキサシロキサン	176	64

【0019】表3の結果から、本発明の媒体は不燃または高引火点液体で、従って潤滑剤、発泡剤、離型剤、熱媒、絶縁媒体、不活性媒体として用いた場合に安全性に優れる。

実施例29～34及び比較例4

各プラスチックのテストピースを、本発明の種々の媒体

に45°Cで1時間浸漬し、重量変化率は室温で2時間放置後に、寸法変化率は取り出し直後に測定した。また比較のため、CFC113についても同様の試験を行った。結果はまとめて表4に示した。

【0020】

【表4】

(8)

特開平7-247293

13

14

	媒体化合物	プラスチック	重量変化率 (%)	寸法変化率 (%)	外観
実施例 28	(CF ₃ CH ₂ O) ₂ SiMe ₃	A B S ポリカーボネート アクリル ポリスチレン	0 0 -0.1 0	0 -0.2 0 0	変化なし 変化なし 変化なし 変化なし
実施例 30	(CF ₃ CH ₂ O) ₂ SiMe	A B S ポリカーボネート アクリル ポリスチレン	0 0 -0.1 0	0 0 0 0	変化なし 変化なし 変化なし 変化なし
実施例 31	(CF ₃ CH ₂ O) ₂ Si	A B S ポリカーボネート アクリル ポリスチレン	0 0 0 0	0 0 0 0	変化なし 変化なし 変化なし 変化なし
実施例 32	(CF ₃ CP ₂ CH ₂ O) ₂ SiMe ₃	A B S ポリカーボネート アクリル ポリスチレン	0 0 0 0	0 0 +0.2 0	変化なし 変化なし 変化なし 変化なし
実施例 33	(CF ₃ CP ₂ CH ₂ O) ₂ SiMe	A B S ポリカーボネート アクリル ポリスチレン	0 0 0 0	0 0 0 +0.2	変化なし 変化なし 変化なし 変化なし
実施例 34	[(CF ₃) ₂ CHO] ₂ SiMe ₃	A B S ポリカーボネート アクリル ポリスチレン	0 0 0 0	0 0 0 0	変化なし 変化なし 変化なし 変化なし
比較例 4	C F C 1 1 3	A B S ポリカーボネート アクリル ポリスチレン	0 0 0 0.3	0 0 0 0	変化なし 変化なし 変化なし 変化なし

【0021】表4の結果から、本発明の媒体はプラスチックに悪影響を与えることがなく、プラスチック素材と接触させて用いる潤滑剤、離型剤、熱媒、绝缘媒体、不活性媒体として特に有用である。

【0022】

【発明の効果】本発明のフルオロアルコキシ基を有する含フッ素ケイ素化合物からなる媒体は、浸透性や安定性

が良好で、素材、特にプラスチックに悪影響を与えることがない。さらに塩素原子を持たないため、オゾン層の破壊問題を生じることはなく、また水素原子を含有するので地球温暖化効果も小さい。従来のCFCやバーフルオロカーボンと同等に適用できるので極めて価値の高いものである。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. 6

C 09 K 5/00
C 10 M 105/76

識別記号 庁内整理番号

E
ZAB 9159-4H

F I

技術表示箇所

(9)

特開平7-247293

// C10N 30:08

40:16

40:36

(71) 出願人 000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(74) 上記3名の代理人 弁理士 小松 秀岳 (外3名)

)

(72) 発明者 関豊 章

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院

物質工学工業技術研究所内

(72) 発明者 星 信人

東京都文京区本郷2-40-17 本郷若井ビ

ル 財団法人 地球環境産業技術研究機構

内

(72) 発明者 小林 勉

東京都文京区本郷2-40-17 本郷若井ビ

ル 財団法人 地球環境産業技術研究機構

内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 07-247293

(43) Date of publication of application : 26.09.1995

(51)Int.Cl. C07F 7/18
C07F 7/04
C08K 5/54
C08L101/00
C09K 3/00
C09K 5/00
C10M105/76
// C10N 30:08
C10N 40:16
C10N 40:36

(21) Application number : 06-040923

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL
CHIKYU KANKYO SANGYO GIJUTSU
KENKYU KIKO
ASAHI CHEM IND CO LTD
DAIKIN IND LTD

(72)Inventor : SEKIYA AKIRA
HOSHI NOBUHITO
KOBAYASHI TSUTOMU

(22) Date of filing : 11.03.1994

(72)Inventor : SEKIYA AKIRA
HOSHI NOBUHITO
KOBAYASHI TSUTOMU

(54) MEDIUM OF FLUORINE-CONTAINING SILICON COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a fluorine-containing silicon compound which shows good penetration and stability, when it is used as a lubricant, foaming agent, resin modifier, heat medium, inert medium or leveling agent, gives no adverse effect on the material, particularly plastics and causes no ozone depletion effect and reduced global warming.

CONSTITUTION: The medium is represented by the formula: $(R1O)_nSiR24-n$ ($R1$ is a straight or branched fluoroalkyl of 2 to 8 carbon atoms, $R2$ is an alkyl group, n is 1-4), namely a fluorine-containing silicon compound which has at least one hydrogen atom and fluoroalkoxy groups.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.02.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2756410

[Date of registration] 06.03.1998

Searching PAJ

Page 2 of 2

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

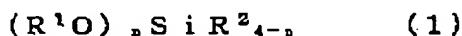
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The medium which consists of a fluorine-containing silicon compound which has the fluoro alkoxy group which is expressed with the following general formula (1), and has at least one or more hydrogen atoms in intramolecular.

[Formula 1]



(式中、R¹は炭素原子数1～12の直鎖または分岐を有するフルオロアルキル基を示し、R²はアルキル基を示し、n=1～4であることを示す)

[Claim 2] Lubricant which consists of a fluorine-containing silicon compound according to claim 1.

[Claim 3] The foaming agent which consists of a fluorine-containing silicon compound according to claim 1.

[Claim 4] The resin modifier which consists of a fluorine-containing silicon compound according to claim 1.

[Claim 5] The release agent which consists of a fluorine-containing silicon compound according to claim 1.

[Claim 6] The heat carrier which consists of a fluorine-containing silicon compound according to claim 1.

[Claim 7] The insulating medium which consists of a fluorine-containing silicon compound according to claim 1.

[Claim 8] The inactive medium which consists of a fluorine-containing silicon compound according to claim 1.

[Claim 9] The leveling agent which consists of a fluorine-containing silicon compound according to claim 1.

[Translation done.]

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the medium which consists of a

fluorine-containing silicon compound which has a fluoro alkoxy group. It is related with the lubricant which consists of this fluorine-containing silicon compound, a foaming agent, a resin modifier, a release agent, a heat carrier, an insulating medium, an inactive medium, and a leveling agent in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, since the straight-mineral-oil system medium and silicon oil which add to the inactive medium used for test liquid, such as a gross leak test of lubricant, the foaming agent of resin, a resin modifier, a release agent, a heat carrier, an insulating medium, and electronic parts, a thermal-shock test, and a liquid-burn-in test, etc., ink, a coating, a wax, etc., and are used and which are widely used as a leveling agent etc. are inflammability, a fire-resistant or noncombustible medium is desired from a disaster prevention side. As a medium suitable for the purpose, perfluoro compounds, such as chlorination fluorinated hydrocarbon, the shape of a chain and the annular perfluoro alkane and par FUROORO amine which are represented by trichlorofluoromethane (CFC11), 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane (CFC113), etc., and the perfluoro ether, are excellent in permeability, and they are incombustibility and low toxicity, and its effect on rubber or plastics is small, and they are widely used as a medium which was excellent since it was chemically stable, heat and.

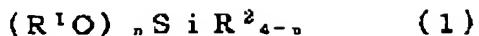
[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since it became clear that the chlorine atom whose chlorination fluorinated hydrocarbon which has the description which was excellent in this way is one of the configuration element of this destroys the ozone layer which surround the earth by becoming a catalyst, it was fixed internationally that CFC11 and CFC113 will be abolished in 1996. On the other hand, a perfluoro compound has a very long life when the outstanding stability is therefore emitted into atmospheric air, therefore the global warming effectiveness is very large, and the use is not desirable. Although development of the new medium which replaces these is indispensable in order to cope with such a problem, it is in the situation that the still effective alternative is not found out. This invention offers the outstanding medium also with the small global warming effectiveness, without being made in view of the above situation and causing destruction of an ozone layer.

[0004]

[Means for Solving the Problem] The fluorine-containing silicon compound which has specific structure as a result of this invention's repeating research wholeheartedly in view of the present condition of the above-mentioned conventional technique, Namely, the medium which consists of a fluorine-containing silicon compound of the following general formula (1) which has a fluoro alkoxy group There is no possibility of destroying an ozone layer since chlorine is not contained in a molecule. Moreover, the global warming effectiveness is short [in atmospheric air], since a hydrogen atom is contained in a molecule, namely, small. It has the same outstanding permeability and stability as the CFC113 grade currently used conventionally, excels also in cold-temperature fluidity, finds out that they are a metal, plastics, and the outstanding medium that does not invade an elastomer, and came to complete this invention. That is, this invention offers the medium which consists of a fluorine-containing silicon compound which has the fluoro alkoxy group which is expressed with the following general formula (1), and has at least one or more hydrogen atoms in intramolecular.

[0005]
 [Formula 2]



(式中、R¹は炭素原子数1～12の直鎖または分岐を有するフルオロアルキル基を示し、R²はアルキル基を示し、n = 1～4であることを示す)

[0006] The medium in this invention is a compound which carries migration of the matter itself, the heat transfer between matter, etc., and the functional fluid specifically used as lubricant, a foaming agent, a resin modifier, a release agent, a heat carrier, an insulating medium, an inactive medium, a leveling agent, etc. is said. As a fluoro alkyl group which has the straight chain of the carbon atomic numbers 1-12 expressed with R1, or branching in the general formula (1) shown in this invention For example, a 2 and 2-difluoro ethyl group, 2 and 2, 2-trifluoro ethyl group, A 3 and 3-difluoro propyl group, 3 and 3, 3-trifluoro ROPIRU radical, 2, 2, 3, and 3-tetrafluoro propyl group, 2, 2, 3 and 3, a 3-pentafluoro propyl group, A 1, 1, 1, 3, 3, and 3-hexafluoro isopropyl group, 1, 1 and 3, 3-tetrafluoro isopropyl group, 2-trifluoromethyl - 3, 3, and 3-trifluoro propyl group, 2, 2, 3, 4 and 4, 4-hexafluoro butyl, Nona fluoro-t-butyl, 2, 2, 3, 3, 4 and 4, 4-heptafluoro butyl, A 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, and 5-nona fluoro pentyl radical, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6 and 6, 6-undeca fluoro hexyl group, etc. are mentioned. For example, 2-perfluoro propoxy - The oxygen atom may be included in the chain like 2, 3, 3, and 3-tetrafluoro propoxy group. The fluoro alkyl group which has the straight chain of the carbon atomic numbers 2-9 or branching whose fluorine atom does not have a fluorine atom on the carbon atom contiguous to an oxygen atom by two or more pieces among these radicals is desirable, and since it is hard to hydrolyze, the compound with which a fluorine atom has five or more fluoro alkyl groups especially is still more desirable.

[0007] Moreover, in this invention, it is the same or the alkyl group which is different from each other as an alkyl group of R2, and a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, butyl, an isobutyl radical, 2-butyl, t-butyl, a pentyl radical, a hexyl group, a heptyl radical, an octyl radical, etc. are specifically mentioned.

[0008] As a fluorine-containing silicon compound which has the fluoro alkoxy group expressed with the above-mentioned general formula (1) of this invention Specifically 2, 2, and 2-trifluoroethoxy trimethyl silane, A 2, 2, 3, 3, and 3-pentafluoro propoxy trimethyl silane, 2, 2, 3, 3, 4, 4, and 4-heptafluoro butoxy trimethyl silane, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, and 5-NONAFURUORO pentyloxy trimethyl silane, A 2, 2, 3, 3, and 3-pentafluoro propoxy triethyl silane, 2, 2, 3, 3, and 3-pentafluoro propoxy dimethyl ECHIRUSHIRAN, A 1-H-hexafluoro isopropoxy trimethyl silane, a nona fluoro-t-butoxy trimethyl silane, 1 and 1-screw (trifluoromethyl) ethoxy TORIME chill silane, 2, 2 and 3, and 3-tetrafluoro propoxy trimethyl silane, A 2, 2, 3, 4, 4, and 4-hexafluoro butoxy trimethyl silane, A dimethyl screw (2, 2, and 2-trifluoroethoxy) silane, a methyl tris (2, 2, and 2-trifluoroethoxy) silane, An ethyl tris (2, 2, and 2-trifluoroethoxy) silane, a propyl tris (2, 2, and 2-trifluoroethoxy) silane, A diethyl screw (2, 2, and 2-trifluoroethoxy) silane, a dimethyl screw (1, 1, 1, 3, 3, and 3-hexafluoro isopropoxy) silane, A diethyl screw (1, 1,

1, 3, 3, and 3-hexafluoro isopropoxy) silane, A methyl tris (2, 2, 3, and 3-tetrafluoro propoxy) silane, A dimethyl screw (1, 1, 3, and 3-tetrafluoro isopropoxy) silane, A dimethyl screw (2, 2, 3, 4, 4, and 4-hexafluoro butoxy) silane, A dimethyl screw (2, 2, 3, 3, 4, 4, and 4-heptafluoro butoxy) silane, A dimethyl screw (2, 2, 3, 3, and 3-pentafluoro propoxy) silane, A methyl tris (2, 2, 3, 3, and 3-pentafluoro propoxy) silane, A diethyl screw (2, 2, 3, 3, and 3-pentafluoro propoxy) silane, An ethyl tris (2, 2, 3, 3, and 3-pentafluoro propoxy) silane, An ethyl methyl screw (2, 2, 3, 3, and 3-pentafluoro propoxy) silane, A propyl tris (2, 2, 3, 3, and 3-pentafluoro propoxy) silane, A butyl tris (2, 2, 3, 3, and 3-pentafluoro propoxy) silane, A tetrakis (2, 2, and 2-trifluoroethoxy) silane, a tetrakis (2, 2, 3, 3, and 3-pentafluoro propoxy) silane, A tetrakis (1, 1, 1, 3, 3, and 3-hexafluoro isopropoxy) silane, A methyl tris (1, 1, 1, 3, 3, and 3-hexafluoro isopropoxy) silane, a dimethyl screw (nona fluoro-t-butoxy) silane, a methyl tris (nona fluoro-t-butoxy) silane, etc. are mentioned.

[0009] Since the compound whose number of fluoro alkoxy groups is 2-3 is nonflammable or fire retardancy and it is hard to hydrolyze it in these, it is more desirable. The fluorine-containing silicon compound which has these fluoro alkoxy groups can be manufactured by the well-known approach. It is obtained very easily by making fluorine-containing alcohol (for example, ROH:R being the same as said R1) react with corresponding chlorosilicane generally (for example, J.Pola et al., Collect.Czech.Chem.Commun., 44 volumes, 750-755 pages, 1979).

[0010] The medium which consists of this fluorine-containing silicon compound has a boiling range in the suitable range, since surface tension is small, it is excellent in permeability, and it is chemically stable, and does not have a bad influence on materials, such as plastics, but is low toxicity, and heat and since many fluorines are included, it is fire retardancy or a nonflammable medium. Therefore, when it uses as lubricant and good lubricity is demonstrated since the surface energy is small, it excels also in the fluidity in low temperature. Moreover, as a foaming agent of resin, when it uses for example, for extrusion foaming, since it has moderate compatibility with resin at an elevated temperature, it can use suitably. When it mixes to resin as a resin modifier, chemical resistance, lubricity, a mold-release characteristic, non-adhesiveness, and hydrofuge and oil repellency can be given to resin. Good detachability is acquired when it uses as an adherent at the time of molding of rubber, or molding of resin as a release agent. When it uses as a heat carrier, the low melting point and since hypoviscosity, it can use suitably as a medium of a cryostat or a thermostat. When it uses as an insulating medium, the high insulating engine performance is shown and it excels also in the fluidity in low temperature. As an inactive medium, it can use as a stable medium excellent also in the fluidity in low temperature as test liquid, such as a gross leak test, a thermal-shock test, and a liquid-burn-in test, or preservation liquid for electronic parts. Moreover, when it adds to ink, a coating, and a wax as a leveling agent, wettability is improved remarkably.

[0011] these media are independent -- or it can be used, mixing, respectively. Moreover, it can also be used, mixing with the mineral oil system medium currently used conventionally, or silicon oil and a fluorocarbon system medium. Moreover, a stabilizing agent may be used as occasion demands. As this stabilizing agent, a nitro compound, unsaturated hydrocarbon, an epoxy compound, a phenolic compound, an alkenyl amine, an annular nitride, unsaturated alcohol, etc. are mentioned. In addition, various surfactants may be added for the purpose.

[0012] Since the compound which has many fluorine atoms is included in intramolecular, and it is incombustibility or fire retardancy, it excels in stability and it has permeability comparable as conventional CFC113, the medium of this invention can be suitably used as a medium. The medium which consists of the above-mentioned fluorine-containing silicon compound of this invention has permeability and good stability, and they are nonflammable or fire retardancy. Moreover, since it does not have a chlorine atom, and the destructive problem of an ozone layer is not produced and a hydrogen atom is contained in a molecule, the global warming effectiveness is also small.

[0013]

[Example] Hereafter, although the example of this invention is shown, this invention is not limited to this.

There is surface tension as an index of the most important permeability as a property of examples 1-12 and the example 1 of a comparison - 2 fluorine-containing *****. The surface tension in 23 degrees C of the medium of this invention, the boiling point, the melting point used as the index of cold-temperature fluidity, and the viscosity in 23 degrees C were shown in Table 1. Moreover, the measured value or the reference value of octamethylcyclotetrasiloxane which is CFC113 and a silicone compound was also shown for the comparison.

[0014]

[Table 1]

	媒体化合物	沸点 ℃	凝点 ℃	表面張力 dyn/cm	粘度 cP
実施例 1	CF ₃ CH ₂ OSiMe ₃	82	-86	16.0	0.49
実施例 2	CF ₃ CF ₂ CH ₂ OSiMe ₃	93	-107	15.2	0.61
実施例 3	(CF ₃) ₂ CHOSiMe ₃	89	-60	14.8	0.69
実施例 4	CF ₃ CF ₂ CH ₂ OSiMe ₃	115	-83	18.7	0.39
実施例 5	(CF ₃ CH ₂ O) ₂ SiMe ₃	121	-50	18.2	0.91
実施例 6	(CF ₃ CH ₂ O) ₂ SiMe	147	-131	18.9	1.38
実施例 7	(CF ₃ CH ₂ O) ₃ Si	165	-25	18.9	1.94
実施例 8	(CF ₃ CF ₂ CH ₂ O) ₂ SiMe ₃	140	-74	16.5	1.32
実施例 9	(CF ₃ CF ₂ CH ₂ O) ₂ SiMe	171	-87	17.0	2.28
実施例 10	(CF ₃ CF ₂ CH ₂ O) ₃ Si	191	-50	18.9	3.52
実施例 11	[(CF ₃) ₂ CH ₂ O] ₂ SiMe ₃	131	-53	15.7	1.51
実施例 12	[(CF ₃) ₂ CH ₂ O] ₂ SiMe ₃	147	-24	14.9	3.32
比較例 1	CFC113	48 ¹⁾	-35 ²⁾	.. 13.7	0.50 (47°C) ³⁾
比較例 2	オクタメチルシロキサン	176	17 ⁴⁾	18.6	2.31

1)文献値

0015] From the result of Table 1, since surface tension is level equivalent to CFC113 or octamethylcyclotetrasiloxane, the medium of this invention is excellent in permeability, and it is useful as lubricant, a resin modifier, a release agent, and a leveling agent.

Moreover, since the melting point is fully low at hypoviscosity, compared with octamethylcyclotetrasiloxane, cold-temperature fluidity is excellent, and lubricant and especially a heat carrier are useful as the medium of a cryostat, and an insulating medium and an inactive medium.

The medium of 13 to example 21 this invention was shaken at 1 hour or 80 degrees C with the room temperature with water for 4 hours, and the existence of decomposition was measured by GC analysis. The result was collectively shown in Table 2.

[0016]

[Table 2]

	媒体化合物	室温、1時間 の加水分解性	80℃、4時間 の加水分解性
実施例 1 3	CF ₃ CH ₂ OSiMe ₃	分解せず	一部分解
実施例 1 4	(CF ₃ CH ₂ O) ₂ SiMe ₂	分解せず	一部分解
実施例 1 5	(CF ₃ CH ₂ O) ₃ SiMe	分解せず	一部分解
実施例 1 6	CF ₃ CF ₂ CH ₂ OSiMe ₃	分解せず	分解せず
実施例 1 7	(CF ₃ CF ₂ CH ₂ O) ₂ SiMe ₂	分解せず	分解せず
実施例 1 8	(CF ₃ CF ₂ CH ₂ O) ₃ SiMe	分解せず	分解せず
実施例 1 9	(CF ₃) ₂ CHOSiMe ₃	分解せず	分解せず
実施例 2 0	[(CF ₃) ₂ CHO] ₂ SiMe ₂	分解せず	分解せず
実施例 2 1	[(CF ₃) ₂ CO] ₂ SiMe ₂	分解せず	分解せず

0017] From the result of Table 2, the medium of this invention is excellent in chemical stability, therefore useful as lubricant, a foaming agent, a resin modifier, a release agent, a heat carrier, an insulating medium, an inactive medium, and a leveling agent.

The flash point of the medium of examples 22-28 and example of comparison 3 this invention was measured by the tag direct vent system. However, about the compound which does not have the flash point in 80 degrees C or less, it measured by the Cleveland unvented system further. Moreover, it measured similarly about the octamethylcyclotetrasiloxane which is a silicone compound for the comparison. The result was collectively shown in Table 3.

[0018]

[Table 3]

	媒体化合物	沸点 ℃	引火点 ℃
実施例 2 2	$(CF_3CH_2O)_2SiMe$	147	56
実施例 2 3	$(CF_3CH_2O)_4Si$	166	75
実施例 2 4	$(CF_3CF_2CH_2O)_2SiMe$	171	75
実施例 2 5	$(CF_3CF_2CH_2O)_4Si$	191	なし
実施例 2 6	$[(CF_3)_2CHO]_2SiMe$	147	なし
実施例 2 7	$[(CF_3)_2CHO]_4Si$	162	なし
実施例 2 8	$[(CF_3)_2CO]_2SiMe_2$	147	なし
比較例 3	オクタメチルシクロテトラシロキサン	176	54

[0019] When the medium of this invention is nonflammable or a high flash point liquid, therefore it uses from the result of Table 3 as lubricant, a foaming agent, a release agent, a heat carrier, an insulating medium, and an inactive medium, it excels in safety. It was immersed in the various media of this invention at 45 degrees C for 1 hour, and at the room temperature, after 2-hour neglect, weight rate of change took out the rate of a dimensional change, and measured the test piece of examples 29-34 and example of comparison 4 each plastics immediately after. Moreover, the trial with the same said of CFC113 was performed for the comparison. The result was collectively shown in Table 4.

[0020]

[Table 4]

	媒体化合物	プラスチック	重量変化率 (%)	寸法変化率 (%)	外観
実施例 29	$(CP_2CH_2O)_2SiMe_2$	A B S ポリカーボネート アクリル ポリスチレン	0 0 -0.1 0	0 -0.2 0 0	変化なし 変化なし 変化なし 変化なし
実施例 30	$(CP_2CH_2O)_2SiMe$	A B S ポリカーボネート アクリル ポリスチレン	0 0 -0.1 0	0 0 0 0	変化なし 変化なし 変化なし 変化なし
実施例 31	$(CF_3CH_2O)_2Si$	A B S ポリカーボネート アクリル ポリスチレン	0 0 0 0	0 0 0 0	変化なし 変化なし 変化なし 変化なし
実施例 32	$(CF_3CF_2CH_2O)_2SiMe_2$	A B S ポリカーボネート アクリル ポリスチレン	0 0 0 0	0 0 +0.2 0	変化なし 変化なし 変化なし 変化なし
実施例 33	$(CP_2CF_2CH_2O)_2SiMe$	A B S ポリカーボネート アクリル ポリスチレン	0 0 0 0	0 0 0 +0.2	変化なし 変化なし 変化なし 変化なし
実施例 34	$[(CF_3)_2CHO)_2SiMe_2$	A B S ポリカーボネート アクリル ポリスチレン	0 0 0 0	0 0 0 0	変化なし 変化なし 変化なし 変化なし
比較例 4	C F C 1 1 3	A B S ポリカーボネート アクリル ポリスチレン	0 0 0 0.3	0 0 0 0	変化なし 変化なし 変化なし 変化なし

0021] The medium of the result of Table 4 to this invention is useful especially as the lubricant which does not have a bad influence on plastics, is contacted for a plastics material, and is used, a release agent, a heat carrier, an insulating medium, and an inactive medium.

[0022]

[Effect of the Invention] The medium which consists of a fluorine-containing silicon compound which has the fluoro alkoxy group of this invention has permeability and good stability, and it does not have a bad influence on a material, especially plastics. Since it furthermore does not have a chlorine atom, and the destructive problem of an ozone layer is not produced and a hydrogen atom is contained, the global warming effectiveness is also small. Since it is applicable to CFC, conventional perfluorocarbon, and a conventional EQC, it is very worthy.